

## 明 細 書

## 微小気泡の圧壊

## 5 技術分野

本発明は、あらゆる技術分野にその有用性が潜在し、特に水に対しての処理に関わる技術分野にその有用性が顕在化した微小気泡（マイクロバブル）の圧壊方法に関するものである。

## 10 背景技術

直径が  $50\text{ }\mu\text{m}$  以下の気泡（微小気泡）は、通常の気泡とは異なった性質を持つことが知られているが、未だ十分に微小気泡の性質等は解明されていない。そのため、近年開発されている様々な微小気泡発生装置は、水溶液中にある種の気体を微小気泡として発生させるのみであって、微小気泡がもつ潜在的な性質を引き出すための工夫は皆無に近い。微小気泡を利用した従来技術としては、例えば、特許文献 1 のように微小気泡によって生物の生理活性が促進されることにより新陳代謝機能が高められ、その結果として成長が促進されるといったものが提案されている。しかしながら、魚介類の養殖業等の分野において大きな利点を示しているものの、微小気泡を圧壊させるといったことに関しては開示も示唆もされていない。

気泡の圧壊現象を利用した技術としては、気泡に超音波を当てる方法がある。しかし、この方法は圧壊の対象となる気泡の生成を超音波自身によるキャビテーション作用に依存させているため効率が極めて悪く、また、その機能も制限されたもので

あるため、実用化が困難といった問題がある。なお、このときに発生するキャピテーション気泡は大部分が水蒸気であり、また気泡もマイクロ秒程度の極めて短い時間しか存在しないため、気泡中に存在する気体の効果や、気泡の気液界面に形成される電荷の効果

5 電荷の効果を押壊の機能において利用できないといった問題もある。

### 発明の開示

本発明は、上述した実情に鑑みてなされたものであり、微小気泡の押壊方法について開示すると共に、微小気泡を押壊したときに得られる物理的及び化学的な作用、放電による微小気泡の押壊方法、超音波を用いた微小気泡の押壊方法、渦流を利用した微小気泡の押壊方法、陽圧もしくは陰圧を利用した押壊方法、及び酸化剤の触媒的応用を利用した微小気泡の押壊方法を提供し、従来技術では不可能とされてきた細菌類やウイルス類等の分解を行うことを目的とする。

10 15

本発明の上記目的は、溶液中に浮遊する微小気泡が前記微小気泡中に含まれる気体の自然溶解により徐々に縮小し、やがて消滅する過程において、前記微小気泡が縮小している段階で刺激を与えることにより縮小する速度を加速させ、前記微小気泡を消滅させることによって達成される。

20

また、本発明の上記目的は、前記微小気泡が縮小することにより、前記微小気泡が断熱圧縮的な変化を起し、超高压で超高温な領域を前記微小気泡内部に形成することによって、或は前記微小気泡の気液界面において電荷密度の急激な上昇を伴うこと

25

によって、或は前記微小気泡を押壊させることにより、前記微

小気泡内部または前記微小気泡周囲に存在する物質の分解を行う活性酸素種等のフリーラジカル種の生成を伴うことによって、或は前記溶液中に溶解もしくは浮遊している化学物質の組成変化をもたらすことによって、或は前記溶液中に存在する細菌類、  
5 ウイルス類その他の微生物を死滅させることによって、より効果的に達成される。

さらに、前記刺激は、放電発生装置を用いて微小気泡含有溶液が含まれている容器内で放電を行うことであることによって、或は刺激は、超音波発信機によって微小気泡含有溶液が含まれて  
10 いる容器内へ超音波の照射を行うことであることによって、或は前記超音波発信機は、前記容器に接続された微小気泡発生装置の微小気泡含有溶液排出口と前記微小気泡発生装置の取水口との間に接続され、前記超音波発信機によって前記容器内へ連続的に超音波を照射することにより前記刺激を行うことによ  
15 って、より効果的に達成される。

さらに、本発明の上記目的は、刺激は、微小気泡含有溶液が含まれている容器に循環系配管を形成した場合において、前記容器内の前記微小気泡含有溶液を循環ポンプにより前記微小気泡含有溶液の一部を循環させ、循環系配管内に備えつけられた  
20 単一若しくは多数の孔を持つオリフィスもしくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流を生じさせることであることによって、或は前記循環用ポンプは、0.1 MPa以上の陽圧、もしくは陰圧を与えることによって、或は刺激は、微小気泡含有溶液が含まれている容器に循環系配管を形成した場合に  
25 において、前記容器内の前記微小気泡含有溶液を前記循環系配管へ前記微小気泡含有溶液を取り入れた後、前記循環系配管内に

備えつけられた単一若しくは多数の孔を持つオリフィスもしくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流を生じさせることであることによって、より効果的に達成される。

本発明の上記目的は、前記刺激とは、微小気泡発生装置から生成された微小気泡含有溶液を容器内へ送る配管内において、前記微小気泡発生装置から排出された前記微小気泡含有溶液を、前記配管内に備えつけられたパンチング板を通過させた後、前記パンチング板と前記容器との間に設置された取水口から前記微小気泡含有溶液を一部取水してポンプに送りこみ、前記ポンプに押し出された前記微小気泡含有溶液を、前記微小気泡発生装置と前記パンチング板との間に設置された排出口から排出させ、前記パンチング板を再度通過させることにより前記配管内を強制的に内部循環させることであることによって、或は前記ポンプは、0.1 MPa以上の陽圧、もしくは陰圧を与えることによって、或は刺激は、触媒の存在下で酸化剤を反応させ、その時に生じる触媒的效果を利用することであることによって、或は前記触媒は銅であり、前記酸化剤はオゾンまたは過酸化水素であることによって、より効果的に達成される。

## 20 図面の簡単な説明

第1図 蒸留水中において、微小気泡のゼータ電位を測定した図である。

第2図 水中での微小気泡の帯電のメカニズムを表わした図である。

25 第3図 微小気泡が縮小し消滅するまでの時間と微小気泡の気泡径の関係を表わした図である。

第4図 微小気泡の縮小に伴うゼータ電位の上昇を表わした図である。

第5図 放電装置を用いて微小気泡を圧壊させる場合の装置の側面図である。

5 第6図 超音波装置を用いて微小気泡を圧壊させる場合の装置の側面図である。

第7図 渦流を起して微小気泡を圧壊させる場合の装置の側面図である。

第8図 陽圧もしくは陰圧を利用して微小気泡を圧壊させる場合の装置の側面図である。  
10

第9図 陽圧もしくは陰圧を利用して微小気泡を圧壊させる場合の装置の一部を表わした拡大図である。

第10図 触媒存在下で酸化剤を反応させて微小気泡を圧壊させる場合の装置の側面図である。

15 第11図 微小気泡を圧壊した時に発生するフリーラジカルについてのESRスペクトルである。

#### 符号の説明

- |    |     |             |
|----|-----|-------------|
|    | 1   | 容器          |
| 20 | 2   | 放電発生装置      |
|    | 2 1 | 陽極          |
|    | 2 2 | 陰極          |
|    | 3   | 微小気泡発生装置    |
|    | 3 1 | 取水口         |
| 25 | 3 2 | 微小気泡含有溶液排出口 |
|    | 4   | 超音波発生装置     |

- 5 循環ポンプ
- 6 オリフィス（多孔板）
- 7 酸化剤供給部
- 8 触媒
- 5 9 ポンプ
- 10 パンチング板
- 11 取水口
- 12 排出口

## 10 発明を実施するための最良の形態

微小気泡の物理的性質として、第1図に示すように、蒸留水中での微小気泡は、気泡の気泡径に関係なく $-30 \sim -50$  mV程度の電位を有している。このため、例えば水の中では第2図に示すように気泡表面に $\text{OH}^-$ 等の陰イオンが取り囲んでおり、その周囲に $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )等の陽イオンが覆っているような構造をとっている。

また、微小気泡は通常の気泡よりも比表面積が大きく、表面張力が効果的に作用するため内圧が高い。なお、微小気泡が消滅する時の内圧は、数千気圧にも達するということが学説で定着している。

微小気泡は通常の気泡に比べて上昇速度が緩慢であり、気体の溶解能力（自然溶解）が優れていることが知られている。すなわち、通常の気泡が水中で発生した場合、液面方向へ上昇し、液面で気泡が破裂するのに対し、微小気泡は通常の気泡よりもゆっくりとした速度で上昇し、さらに溶解能力が優れていることから、徐々に気泡の気泡径が縮小し、やがて消滅する。第3

図は微小気泡が縮小し、やがて消滅するまでの気泡径の時間を測定したものである。微小気泡の気泡径が小さいほど自然溶解によって微小気泡が縮小してから消滅するまでの時間が短くなる。微小気泡において、気体を溶解させるための最大の駆動力は表面張力の作用による自己圧縮効果である。環境圧に対しての微小気泡内部の圧力上昇は理論的に Young-Laplace の式により推測される。

(数 1)

$$\Delta P = 4 \sigma / D$$

ここで、 $\Delta P$  は圧力上昇の程度であり、 $\sigma$  は表面張力、 $D$  は気泡直径である。室温での蒸留水の場合、直径  $10 \mu\text{m}$  の微小気泡で約 0.3 気圧、直径  $1 \mu\text{m}$  では、約 3 気圧の圧力上昇となる。気体はヘンリーの法則に従って水に溶解するため、自己加圧された気泡内の気体は効果的に周囲の水に溶解していく。

これに対して微小気泡を放電、超音波、渦流等の物理的刺激を与えることで、微小気泡が自然溶解によって縮小する速度が上昇するため、微小気泡が断熱圧縮され、やがて微小気泡は消滅する（圧壊）。このとき、微小気泡は断熱圧縮していたことから、微小気泡が消滅する時に超高温、超高压の極限反応場が形成される。

上述したように、水中に存在している気泡はマイナスに帯電しているが、気液界面には pH 等の環境条件に応じて飽和した電荷が存在しており、微小気泡のゼータ電位により観測することができる。この電荷は水中の電解質イオン等によってもたらされるのではなく、水自体の持っている構造的な要因に基づいている。すなわち、気液界面における水素結合ネットワーク構

造がバルク中での構造と異なることに起因した $\text{OH}\cdot$ や $\text{H}^+$ の界面吸着による電荷の発生による。この構造の形成は熱分子運動を抑制する作用も併せ持つため、電荷密度の増減が生じた場合に平衡条件に戻るまでに数秒程度の時間を要する。

- 5 微小気泡の自然溶解による気泡の縮小は、気液界面の表面積の減少を伴う。この気液界面の表面積は第3図に示すように小さな気泡になるほど加速度的に減少する。気液界面の表面積の減少速度が遅い場合においては、気液界面の電荷密度はほぼ平衡を保った条件で推移する。しかし、第4図に示すように気泡
- 10 径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下になると電荷の散逸が縮小速度に追いつかなくなり、平衡からの逸脱に伴うゼータ電位の上昇として観測される。ただし、自然溶解による気液界面の表面積の減少はさほど急激でないため、消滅寸前においても電荷密度の値は平衡時の数倍程度にとどまる。
- 15 これに対して、本発明における微小気泡の圧壊時には、気液界面の表面積の減少速度が非常に大きく、電荷は殆ど散逸することなく平衡から逸脱する。その結果、極めて電荷密度の高い領域が形成される。気泡径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の微小気泡が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下にまで圧壊された場合、電荷密度は平衡時の $1000$ 倍以上
- 20 に至る。

圧壊により形成された極めて高密度な電荷は非平衡条件であるため、極めて不安定であり、単純な散逸とは異なる現象で安定な状態へと復帰する。すなわち、圧壊過程にある気泡界面と周囲との間に極めて急激な電位勾配が形成され、放電などによ

25 る電子の移動に伴い、電荷条件の再平衡が実現される。

これは極めて高密度なエネルギー場の形成を意味しており、



水中で行った場合、周囲の水分子の分解によるフリーラジカル種の形成を伴う。また、電荷の担い手が $\text{OH}^\cdot$ や $\text{H}^+$ であるため、放電による電荷の中和に伴って、 $\cdot\text{OH}$ や $\cdot\text{H}$ というフリーラジカル種の生成がなされる。

- 5      このフリーラジカル種は反応性が非常に高いため、溶液中に溶解もしくは浮遊している様々な化合物と反応し、溶液中の化合物を組成変化または分解する。また、圧壊時に超高温、超高压状態の極限反応場が形成されるため、従来には不可能とされてきた、細菌類、ウイルス類等の微生物を分解、死滅させること
- 10      とも可能となり、フェノール等の芳香族を含む化合物も分解できる。圧壊することにより分解することができる物質としては、ほぼ全ての有機化合物、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{CuNO}_3$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ のような無機化合物、ダイオキシン類、PCB、フロン、細菌類、ウイルス類等が挙げられる。

- 15      次に微小気泡の圧壊方法について以下に説明する。

第5図は微小気泡を放電により圧壊させるための装置の側面図である。微小気泡発生装置3は取水口31によって容器1内の溶液を取りこみ、微小気泡発生装置3内に微小気泡を作成するための気体を注入する注入口（図示せず）から気体が注入され、取水口31によって取りこんだ溶液と混合させて、微小気泡含有溶液排出口32から微小気泡発生装置3で作成した微小気泡を容器1内へ送る。これにより、容器1内に微小気泡が発生する。容器1内には、陽極21と陰極22があり、陽極21と陰極22は放電発生装置2に接続されている。

- 25      まず、溶液の入った容器1内に微小気泡発生装置3を用いて微小気泡を発生させる。微小気泡を生成させやすい容器1内の

溶液としては、水（蒸留水、水道水等を含む）、海水等がより好ましいが、油、アルコール類、アセトン、トルエン、石油等の有機溶媒等でもよい。なお、本明細書では、説明の便宜上溶液が水の場合についてのみ説明するが、本発明を限定するものではない。

放電発生装置 2 を用いて、容器 1 内で水中放電を行う。この水中放電を行う際、より効果的に圧壊を起すために、容器 1 内の微小気泡の飽和気泡濃度が 50 % 以上に達している場合が好ましい。飽和気泡濃度が 50 % 以上達している場合に、水中放電を行うとより効率よく微小気泡の圧壊を起すことができる。また、水中放電の電圧は 2000 V ~ 3000 V が好ましい。

水中放電による刺激により、水中の微小気泡の自然溶解による縮小速度が上昇し、やがて圧壊（消滅）する。そして微小気泡の消滅と同時に、極限反応場が形成されるとともに、水の分解による  $\cdot OH$  や  $\cdot H$  のようなフリーラジカルが発生し、水中に存在している物質等を分解する。

微小気泡発生装置 3 で微小気泡を作成するための気体は限定されるものではなく、空気でもよいが、オゾンや酸素で微小気泡を発生させてもよい。酸化効率の高い酸素やオゾンで微小気泡を発生させると、圧壊時に、より多くのフリーラジカル種が発生し、量的な面だけでなく質的な面でも優れた有害物質等の分解作用を生じ、併せて殺菌作用も生じる。なお、容器内の溶液に予め酸素やオゾンを含ませてから、微小気泡を発生させるようにしてもよい。

次に超音波を当てることにより、微小気泡を圧壊させる方法を説明する。なお、放電により微小気泡を圧壊させる方法と重

複する箇所については説明を省略する。

第6図は超音波により微小気泡の圧壊を起す装置の側面図である。微小気泡発生装置3は取水口31によって容器1内の溶液を取りこみ、微小気泡発生装置3内に微小気泡を作成するための気体を注入する注入口（図示せず）から気体が注入され、取水口31によって取りこんだ溶液と混合させて、微小気泡含有溶液排出口32から微小気泡発生装置3で作成した微小気泡を容器1内へ送る。これにより、容器1内に微小気泡が発生する。容器1には超音波発生装置4が設置されている。超音波発生装置4の設置場所は特に限定されないが、取水口31と微小気泡含有溶液排出口32の間に設置したほうが、効率よく微小気泡を圧壊させることができる。

水の入った容器1内に微小気泡発生装置3を用いて微小気泡を発生させる。

次に、超音波発生装置4を用いて、超音波を容器1内の微小気泡含有水に照射する。超音波照射により微小気泡を圧壊する際、より効果的に微小気泡の圧壊を起すために、容器1内の微小気泡の飽和気泡濃度が50%以上に達している場合が好ましい。飽和気泡濃度が50%以上達している場合に、超音波照射を行うとより効率よく圧壊を起すことができる。超音波の発信周波数は20kHz～1MHzが好ましく、超音波の照射時間は30秒以内が好ましいが、連続的に照射してもよい。

なお、従来の超音波を用いた有害物質等の分解方法は、通常の水に超音波を照射しただけであるため、圧壊によるフリーラジカルの発生効率が悪く、またその機能も不十分であり、フェノール等の芳香族化合物を分解することが出来なかったが、本

発明の微小気泡に超音波を照射して微小気泡を圧壊させることにより、従来まで分解が不可能であった細菌類、ウイルス類、フェノールのような芳香族化合物の分解ができるようになった。

次に、渦流を起すことにより、微小気泡の圧壊を起す方法を説明する。なお、放電により微小気泡を圧壊させる方法及び超音波を当てることにより微小気泡を圧壊させる方法と重複する箇所については説明を省略する。

第7図は微小気泡を圧壊させるために渦流を用いた場合の装置の側面図である。微小気泡発生装置3は取水口31によって容器1内の溶液を取りこみ、微小気泡発生装置3内に微小気泡を作成するための気体を注入する注入口（図示せず）から気体が注入され、取水口31によって取りこんだ溶液と混合させて、微小気泡含有溶液排出口32から微小気泡発生装置3で作成した微小気泡を容器1内へ送る。これにより、容器1内に微小気泡が発生する。容器1には容器1内の微小気泡含有溶液を部分循環させるための循環ポンプ5が接続されており、循環ポンプ5が設置されている配管（循環系配管）内には多数の孔を持つオリフィス（多孔板）6が接続され、容器1と連結している。循環系配管内を通過した微小気泡含有溶液は循環ポンプにより部分循環させられ、オリフィス（多孔板）6を通過することで渦流を生じさせる。

まず、水の入った容器1内に微小気泡発生装置3を用いて微小気泡を発生させる。

次に、この微小気泡含有水を部分循環させるために、循環ポンプ5に送りこむ。この循環ポンプ5により微小気泡含有水が押出され、オリフィス（多孔板）6を通過後の配管内で渦流が

発生する。通過時の微小気泡の膨張や圧縮作用により、および配管内で発生した渦流により電荷を持った微小気泡が渦電流を発生させることにより微小気泡が圧壊する。なお、循環ポンプ5とオリフィス（多孔板）6の流路における順序は逆でもよい。

- 5      また、オリフィス（多孔板）6は第7図では単一であるが、複数設置してもよく、循環ポンプ5は必要に応じて省略してもよい。また、オリフィス6の代わりにパンチング板を設置してもよい。循環ポンプ5を設置した場合、オリフィス（多孔板）6方面へ押出す圧力（陽圧）は0.1MPa以上であることが  
10    好ましい。陽圧が0.1MPaより小さいと、十分に渦流を発生させることができない。また、ポンプ5は、吸引側に環境圧よりも低い陰圧を与える。

- 第8図は、陽圧もしくは陰圧を利用した圧壊方法を示した側面図であり、第9図は、パンチング板10とポンプ9の部分の  
15    拡大図である（第9図の矢印は、微小気泡含有溶液の流れる方向を表わしている。）。なお、上述した内容と重複する箇所については説明を省略する。

- 第8図に示すように微小気泡発生装置3から排出された微小気泡を含む水をパンチング板10に通過させることにより微小  
20    気泡の圧壊を起こす装置である。パンチング板10は、微小気泡含有溶液排出口32の間（容器1と微小気泡発生装置3の間）に設置されている。微小気泡含有溶液排出口32において、パンチング板10と容器1との間に、ポンプ9へ微小気泡含有溶液を送る取水口11が設けてある。取水口11に取り込まれた  
25    微小気泡含有溶液の一部は、ポンプ9に取り込まれ、ポンプ9の圧力によって押し出される。ポンプ9に押し出された微小

気泡含有溶液は、微小気泡発生装置 3 とパンチング板 10 との間に設けてある排出口 12 を介して、微小気泡含有溶液排出口 32 へ排出され、再度パンチング板 10 を通過する。このように、ポンプ 9 による内部循環を強制的に行うことにより、パンチング板 10 の通過時の渦流効率を大幅に高めて微小気泡を圧壊させることができる。微小気泡含有溶液排出口 32 内の微小気泡含有溶液を強制的に内部循環を起こさせるには、ポンプ 9 の陽圧を 0.1 MPa 以上にすることが好ましい。ポンプ 9 の陽圧が 0.1 MPa より小さいと、内部循環を効率的に起こすことができなくなる。また、ポンプ 9 は、吸引側（取水口 11）に環境圧よりも低い陰圧を与える。ここで陽圧とは、環境圧よりも圧力が高まった状態、すなわち、ポンプ 9 が押し出し側に押し出す圧力をいい、陰圧とは、環境圧よりも圧力が低下した状態、すなわち、ポンプ 9 の吸引時に発生する圧力をいう。

第 8 図、第 9 図に示す微小気泡の圧壊方法では、用途に応じて複数のパンチング板 10 を設置してもよく、ポンプ 9 を必要に応じて複数設置してもよい。また、必要に応じて、微小気泡含有溶液排出口 32 内に逆流防止弁等を設置してもよい。

次に酸化剤の反応に伴う触媒的效果を利用し、微小気泡の圧壊を起す方法について説明する。なお、上述した内容と重複する箇所については説明を省略する。

第 10 図は、酸化剤の反応に伴う触媒的效果を利用して、微小気泡の圧壊を起すための装置の側面図である。微小気泡発生装置 3 は取水口 31 によって容器 1 内の溶液を取りこみ、微小気泡発生装置 3 内に微小気泡を作成するための気体を注入する注入口（図示せず）から気体が注入され、取水口 31 によって

取りこんだ溶液と混合させて、微小気泡含有溶液排出口 3 2 から微小気泡発生装置 3 で作成した微小気泡を容器 1 内へ送る。これにより、容器 1 内に微小気泡が発生する。また、容器 1 には酸化剤供給部 7 が接続されており、容器 1 内へ酸化剤を供給  
5 できるようになっている。

水の入った容器 1 内に微小気泡発生装置 3 を用いて微小気泡を発生させる。

次に、容器 1 内に触媒を入れる。触媒は、例えば金属触媒である銅、パラジウム、鉄、バナジウム、錫、チタン、ジルコニ  
10 ウム、白金、マンガン、コバルト、ニッケル、ルビジウム、ロジウム、亜鉛等公知の種々の触媒を使用することが好ましく、これらを単独で使用してもよく複数使用してもよいが、特に銅がより好ましい。なお、容器 1 内に触媒を入れた後に微小気泡を発生させてもよい。

15 酸化剤供給部 7 から酸化剤を供給する。酸化剤としては特に限定されないが、例えばオゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化マンガン、硫酸、硝酸、過マンガン酸カリウム、塩化銅、酸化銀等公知の種々の酸化剤を使用することが好ましく、これらを単独で使用してもよく複数使用してもよいが、特にオ  
20 ゾン、過酸化水素がより好ましい。

酸化剤を容器 1 内へ供給することにより、酸化剤と触媒が反応して生成する酸化力の非常に強いラジカルが発生する。このラジカルが微小気泡に衝突することにより、微小気泡の圧壊が促進される。なお、酸化剤と触媒との反応によっても水中に含まれる有害物質を分解させることができるが、酸化剤と触媒との  
25 反応に伴う触媒的効果を利用し、微小気泡を圧壊させること

により、より効率よく有害物質を分解することができ、さらに、細菌類やウイルス類等の微生物も分解、死滅させることが可能となった。

微小気泡を圧壊する方法の例について、以下に実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 実施例

### 実施例 1

第 5 図に示されているように、容器 1 内にフェノールを含む水を 10 L 入れた。微小気泡を作成するための気体をオゾンにし、微小気泡発生装置 3 により微小気泡を発生させ、容器 1 内の水を微小気泡含有水とした。なお、容器 1 内の微小気泡の飽和気泡濃度が 50 % 以上になるように、微小気泡を連続的に発生させた。

次に、放電発生装置 2 から 2400 V の電圧で 10 分間に 10 回の水中放電を行い、微小気泡を圧壊させた。

圧壊時の水を ESR スペクトル測定を行ってみると第 11 図に示すようなスペクトルが得られ、フリーラジカル種の存在が確認された。なお、第 11 図の ESR スペクトルはスピントラップ剤として 5, 5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) を添加している。これにより、フリーラジカルが発生していることがわかった。

微小気泡の圧壊を終えた後には、フェノールは完全に分解されていた。

### 実施例 2



第6図に示されているように、容器1内にフェノールを含む水を10L入れた。微小気泡を作成するための気体をオゾンにし、微小気泡発生装置3により微小気泡を発生させ、容器1内の水を微小気泡含有水とした。なお、容器1内の微小気泡の飽和気泡濃度が50%以上になるように、微小気泡を連続的に発生させた。

次に、超音波発生装置4から200kHzの発信周波数で10分間超音波照射を行い、微小気泡を圧壊させた。

実施例1と同様に圧壊時の水をESRスペクトル測定を行うと、第11図に示したようなESRスペクトルと同様なスペクトルが得られた。

微小気泡の圧壊を終えた後には、フェノールは完全に分解されていた。

### 15 実施例3

第7図に示されているように、容器1内にフェノールを含む水を10L入れた。微小気泡を作成するための気体をオゾンにし、微小気泡発生装置3により微小気泡を発生させ、容器1内の水を微小気泡含有水とした。容器1内の微小気泡の飽和気泡濃度が50%以上になるように、微小気泡を連続的に発生させた。

次に、容器1内の微小気泡含有水を部分循環させ、微小気泡含有水の一部を循環ポンプ5がある循環配管内へと導入させた。微小気泡含有水は循環ポンプ5に導入され、0.3MPaの陽圧でオリフィス（多孔板）6へと送り、渦流を発生させ微小気泡を圧壊させた。

実施例 1 と同様に圧壊時の水を E S R スペクトル測定を行うと、第 11 図に示したような E S R スペクトルと同様なスペクトルが得られた。

微小気泡の圧壊を終えた後には、フェノールは完全に分解されて  
5   れていた。

#### 実施例 4

第 8 図に示されているように、容器 1 内にフェノールを含む水を 10 L 入れた。微小気泡を作成するための気体をオゾンにし、微小気泡発生装置 3 により微小気泡を発生させ、容器 1 内の水を微小気泡含有水とした。容器 1 内の微小気泡の飽和気泡濃度が 50 % 以上になるように、微小気泡を連続的に発生させた。  
10   た。

次に、微小気泡含有溶液排出口 32 内を強制的に内部循環させるために、ポンプ 9 を作動させて、微小気泡発生装置 3 から排出され、パンチング板 10 を通過した微小気泡含有水の一部を取水口 11 からとり入れ、ポンプ 9 によって、押し出し側に押し出された。この時のポンプ 9 の陽圧は 0.5 MPa であった。ポンプ 9 に押し出された微小気泡含有水は排出口 12 を介して、再度パンチング板 10 に通過させた。この内部循環により、渦流効率が大幅に上昇し、微小気泡を圧壊させた。  
15     
20   

実施例 1 と同様に圧壊時の水を E S R スペクトル測定を行うと、第 11 図に示したような E S R スペクトルと同様なスペクトルが得られた。

25   微小気泡の圧壊を終えた後には、フェノールは完全に分解されていた。

## 実施例 5

第 10 図に示されているように、容器 1 内にフェノールを含む水を 10 L 入れた。微小気泡を作成するための気体をオゾンにし、微小気泡発生装置 3 により微小気泡を発生させ、容器 1 内の水を微小気泡含有水とした。容器 1 内の微小気泡の飽和気泡濃度が 50 % 以上になるように、微小気泡を連続的に発生させた。

次に、容器 1 内に粉末状の銅触媒を 5 g 入れ、酸化剤供給部 7 からオゾンガスを容器 1 内へ供給した。なお、オゾンガスは 1 g 供給した。オゾンガスを供給した時にオゾンガスと銅触媒が反応したときに伴う触媒的效果により、微小気泡を圧壊させた。

実施例 1 と同様に圧壊時の水を ESR スペクトル測定を行うと、第 11 図に示したような ESR スペクトルと同様なスペクトルが得られた。

微小気泡の圧壊を終えた後には、フェノールは完全に分解されていた。

## 20 発明の効果

本発明による方法で微小気泡の圧壊をすることにより、刺激（放電、超音波、渦流、陽圧及び陰圧の利用および酸化剤の反応に伴う触媒的效果等）を与えることにより微小気泡の縮小速度が上昇し、微小気泡の消滅と同時に微小気泡内部または微小気泡周囲に存在する物質の分解を行う活性酸素種やフリーラジカル種の生成を伴い、それにより水中に溶解もしくは浮遊して

いる化学物質の組成変化をもたらすことによって、今まで分解が不可能であった溶液中に存在する細菌類、ウイルス類その他の微生物を死滅、分解させ、フェノール等のような芳香族化合物も分解することが可能となり、ほぼ全ての有害物質等を分解

5    することが可能となった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の微小気泡の圧壊によれば、今まで分解が不可能であった溶液中に存在する細菌類、ウイルス類その他の微生物を死

10    滅、分解させ、フェノール等のような芳香族化合物も分解することが可能となり、有害物質等が発生する分野で利用することが可能である。

#### <参考文献一覧>

15    特許文献1：

特開2002-143885号公報

## 請求の範囲

1. 溶液中に浮遊する微小気泡が前記微小気泡中に含まれる  
気体の自然溶解により徐々に縮小し、やがて消滅する過程にお  
いて、前記微小気泡が縮小している段階で刺激を与えること  
により縮小する速度を加速させ、前記微小気泡を消滅させること  
を特徴とする微小気泡の圧壊方法。
2. 前記微小気泡が縮小することにより、前記微小気泡が断  
熱圧縮的な変化を起し、超高压で超高温な領域を前記微小気泡  
内部に形成する請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。
3. 前記微小気泡の気液界面において電荷密度の急激な上昇  
を伴う請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。
4. 前記微小気泡を圧壊させることにより、前記微小気泡内  
部または前記微小気泡周囲に存在する物質の分解を行う活性酸  
素種等のフリーラジカル種の生成を伴う請求の範囲第1項に記  
載の微小気泡の圧壊方法。
5. 前記溶液中に溶解もしくは浮遊している化学物質の組成  
変化をもたらす請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。
6. 前記溶液中に存在する細菌類、ウイルス類その他の微生物  
を死滅させる請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。
7. 前記刺激とは、放電発生装置を用いて微小気泡含有溶液

が含まれている容器内で放電を行うことである請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。

8. 前記刺激とは、超音波発信機によって微小気泡含有溶液  
5 が含まれている容器内へ超音波の照射を行うことである請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。

9. 前記超音波発信機は、前記容器に接続された微小気泡発生装置の微小気泡含有溶液排出口と前記微小気泡発生装置の取水口との間に接続され、前記超音波発信機によって前記容器内  
10 へ連続的に超音波を照射することにより前記刺激を行う請求の範囲第8項に記載の微小気泡の圧壊方法。

10. 前記刺激とは、微小気泡含有溶液が含まれている容器  
15 に循環系配管を形成した場合において、前記容器内の前記微小気泡含有溶液を循環ポンプにより前記微小気泡含有溶液の一部を循環させ、前記循環系配管内に備えつけられた単一若しくは多数の孔を持つオリフィスもしくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流を生じさせることである請求の範囲第1  
20 項に記載の微小気泡の圧壊方法。

11. 前記循環用ポンプは、押出し側に0.1MPa以上の陽圧を与える請求の範囲第10項に記載の微小気泡の圧壊方法。

12. 前記循環陽ポンプは、吸引側に環境圧より低い陰圧を与える請求の範囲第10項に記載の微小気泡の圧壊方法。

## 23

13. 前記刺激とは、微小気泡含有溶液が含まれている容器に循環系配管を形成した場合において、前記容器内の前記微小気泡含有溶液を前記循環系配管へ前記微小気泡含有溶液を取り入れた後、前記循環系配管内に備えつけられた単一若しくは多数の孔を持つオリフィスもしくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流を生じさせることである請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。

14. 前記刺激とは、微小気泡発生装置から生成された微小気泡含有溶液を容器内へ送る配管内において、前記微小気泡発生装置から排出された前記微小気泡含有溶液を、前記配管内に備えつけられたパンチング板を通過させた後、前記パンチング板と前記容器との間に設置された取水口から前記微小気泡含有溶液を一部取水してポンプに送りこみ、前記ポンプに押し出された前記微小気泡含有溶液を、前記微小気泡発生装置と前記パンチング板との間に設置された排出口から排出させ、前記パンチング板を再度通過させることにより前記配管内を強制的に内部循環させることである請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。

20

15. 前記ポンプは、押出し側に0.1MPa以上の陽圧を与える請求の範囲第14項に記載の微小気泡の圧壊方法。

16. 前記ポンプは、吸引側に環境圧よりも低い陰圧を与える請求の範囲第14項に記載の微小気泡の圧壊方法。

25

17. 前記刺激とは、触媒の存在下で酸化剤を反応させ、その時に生じる触媒的効果を利用することである請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。

5 18. 前記触媒は銅であり、前記酸化剤はオゾンまたは過酸化水素である請求の範囲第17項に記載の微小気泡の圧壊方法。



## 補正書の請求の範囲

[2005年2月8日 (08.02.05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲 1, 3, 12 及び 17 は補正された；  
出願当初の請求の範囲 18 は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。]

1. (補正後) 溶液中に浮遊する直径  $50\text{ }\mu\text{m}$  以下の微小気泡が前記微小気泡中に含まれる気体の自然溶解により徐々に縮小し、やがて消滅する過程において、前記微小気泡が縮小して  
5 いる段階で刺激を与えることにより縮小する速度を加速させ、前記微小気泡を消滅させることを特徴とする微小気泡の圧壊方法。
2. 前記微小気泡が縮小することにより、前記微小気泡が断  
10 熱圧縮的な変化を起し、超高压で超高温な領域を前記微小気泡内部に形成する請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。
3. (補正後) 前記微小気泡の気液界面において電荷密度の急激な上昇と前記気液界面からのフリーラジカル種の大量発生  
15 を伴う請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。
4. 前記微小気泡を圧壊させることにより、前記微小気泡内部または前記微小気泡周囲に存在する物質の分解を行う活性酸素種等のフリーラジカル種の生成を伴う請求の範囲第1項に記  
20 載の微小気泡の圧壊方法。
5. 前記溶液中に溶解もしくは浮遊している化学物質の組成変化をもたらす請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。
- 25 6. 前記溶液中に存在する細菌類、ウイルス類その他の微生物を死滅させる請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。

7. 前記刺激とは、放電発生装置を用いて微小気泡含有溶液

が含まれている容器内で放電を行うことである請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。

8. 前記刺激とは、超音波発信機によって微小気泡含有溶液が含まれている容器内へ超音波の照射を行うことである請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。

9. 前記超音波発信機は、前記容器に接続された微小気泡発生装置の微小気泡含有溶液排出口と前記微小気泡発生装置の取水口との間に接続され、前記超音波発信機によって前記容器内へ連続的に超音波を照射することにより前記刺激を行う請求の範囲第8項に記載の微小気泡の圧壊方法。

10. 前記刺激とは、微小気泡含有溶液が含まれている容器に循環系配管を形成した場合において、前記容器内の前記微小気泡含有溶液を循環ポンプにより前記微小気泡含有溶液の一部を循環させ、前記循環系配管内に備えつけられた単一若しくは多数の孔を持つオリフィスもしくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流を生じさせることである請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。

11. 前記循環用ポンプは、押出し側に0.1MPa以上の陽圧を与える請求の範囲第10項に記載の微小気泡の圧壊方法。

12. (補正後) 前記循環用ポンプは、吸引側に環境圧より低い陰圧を与える請求の範囲第10項に記載の微小気泡の圧壊

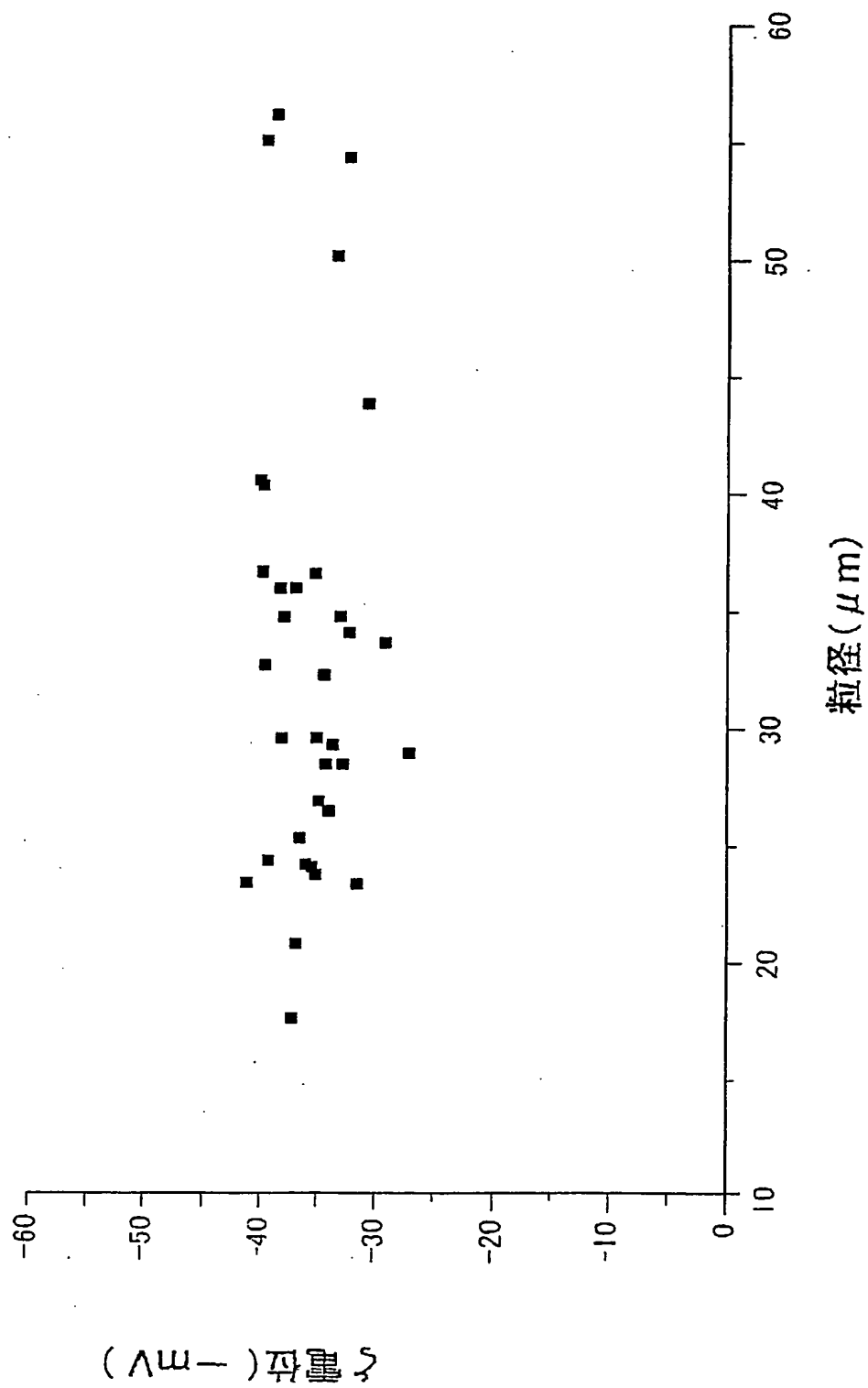
方法。

17. (補正後) 前記刺激とは、前記微小気泡中に含まれるの前記気体がオゾンの場合、前記オゾンの分解に伴う気液界面でのラジカル連鎖反応を利用することである請求の範囲第1項に記載の微小気泡の圧壊方法。

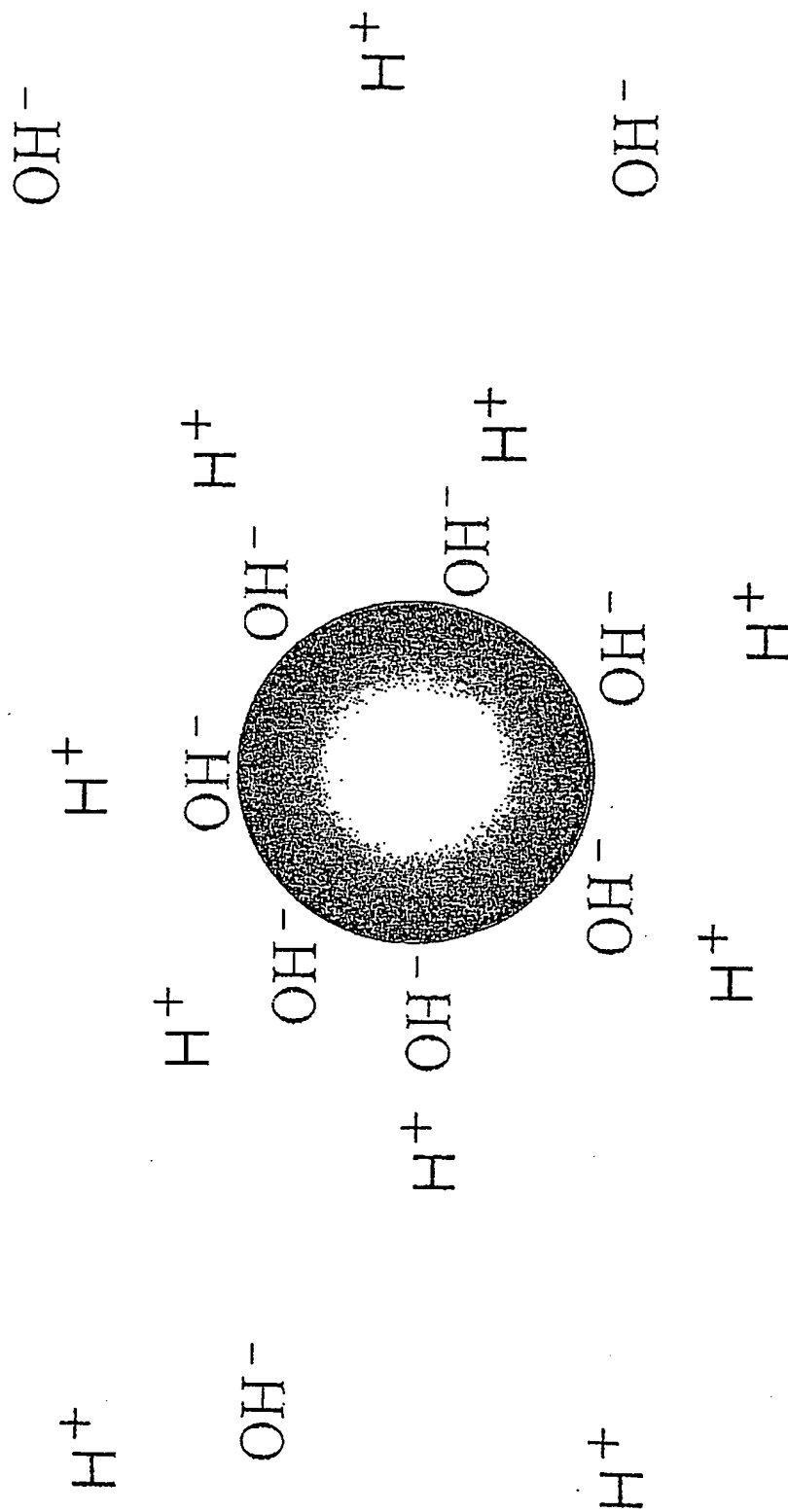
5

18. (削除)

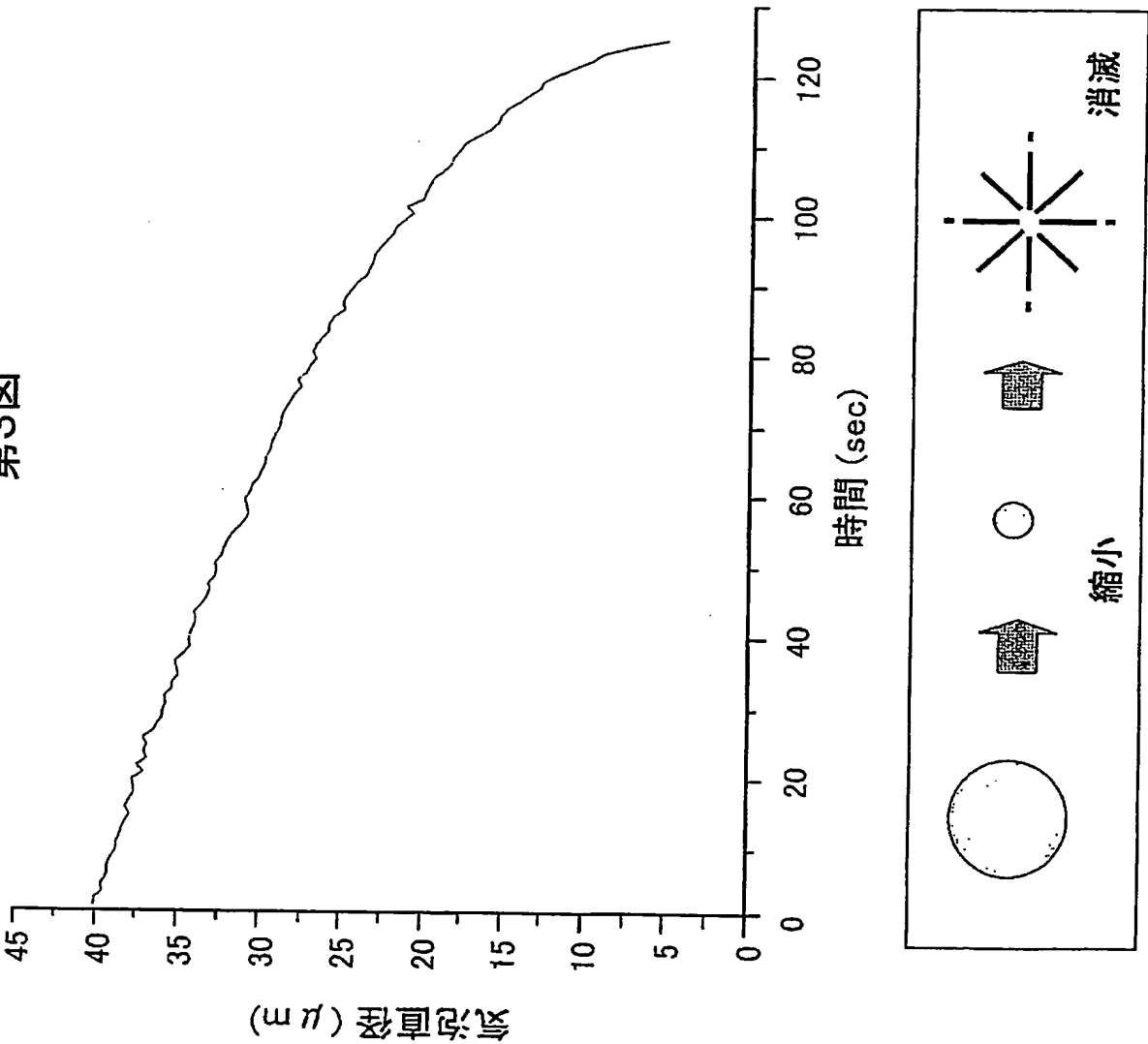
第1図



第2図

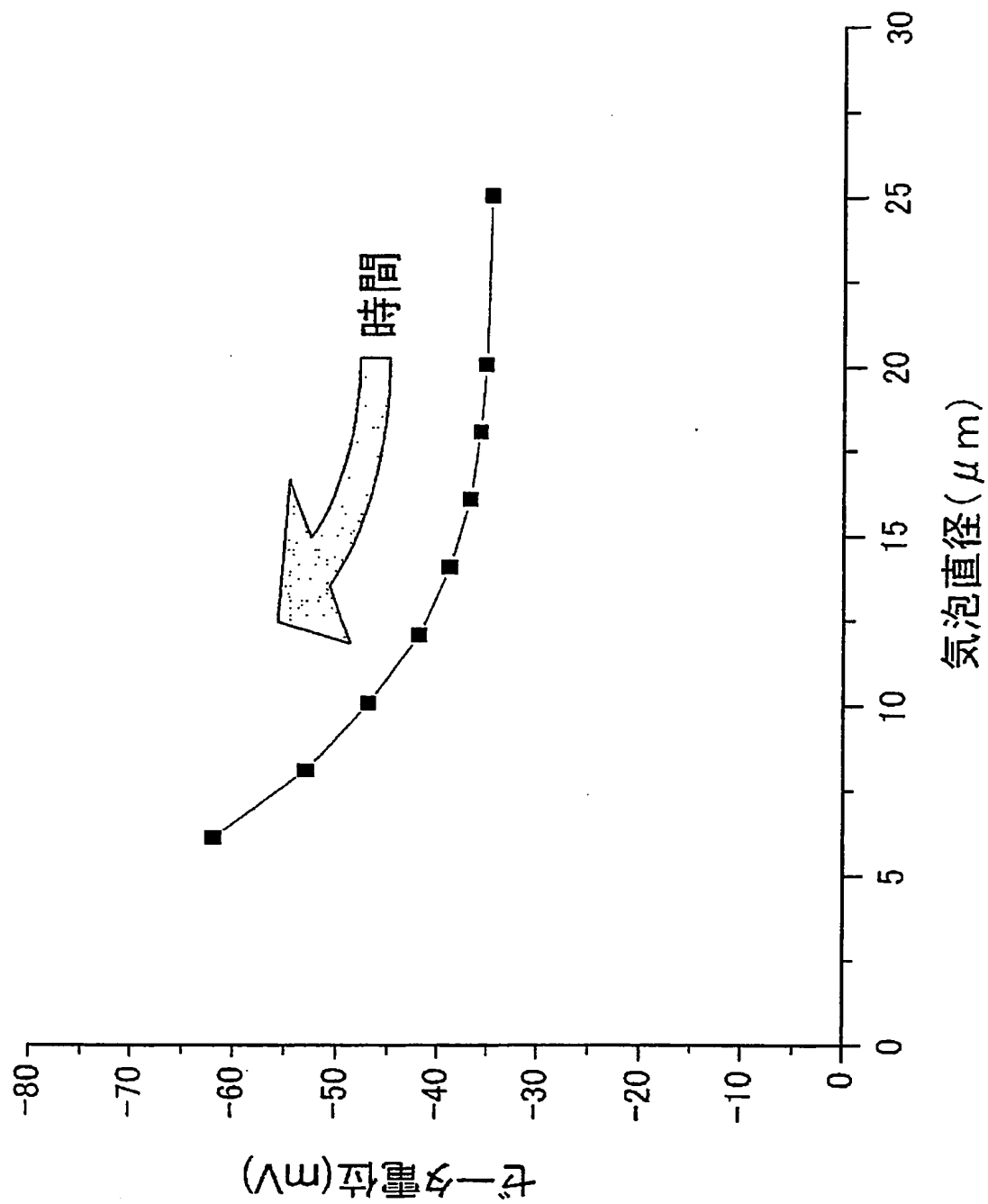


第3図

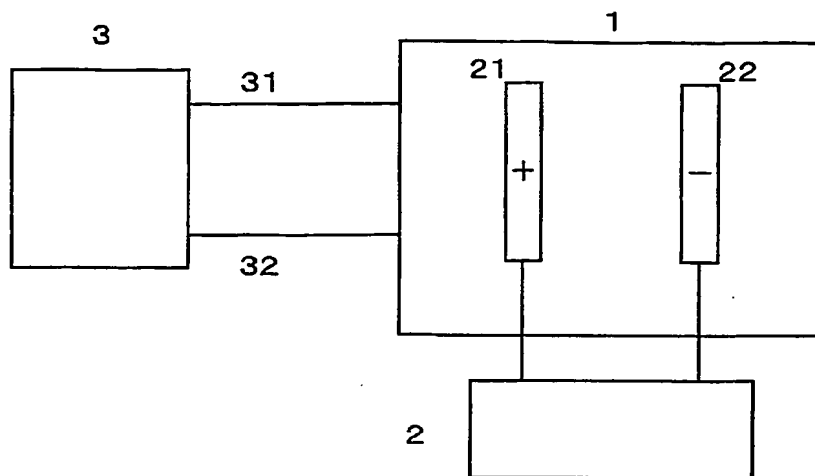




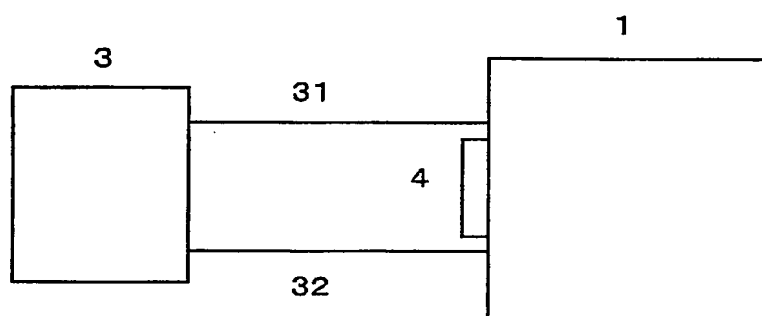
第4図



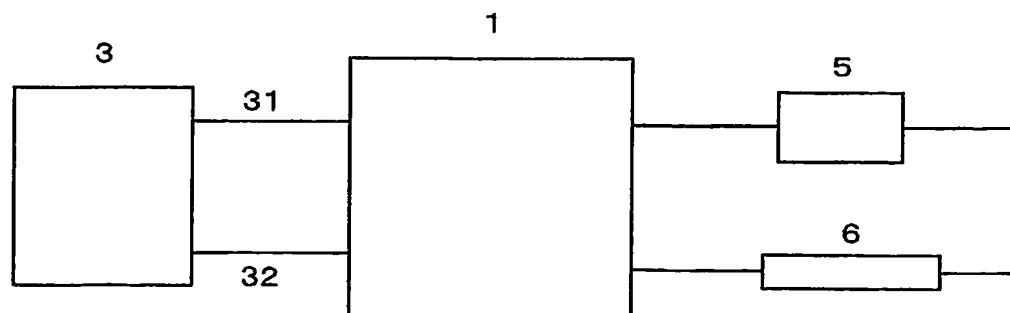
第5図



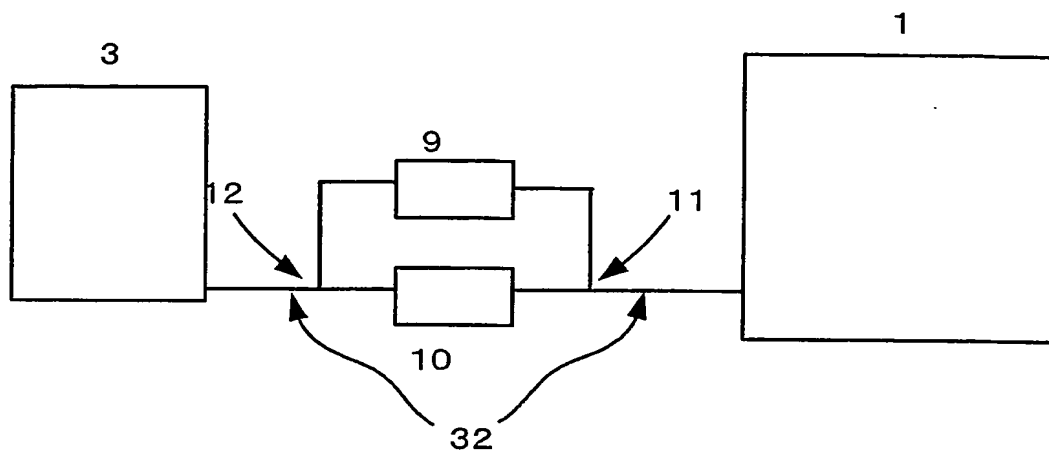
第6図



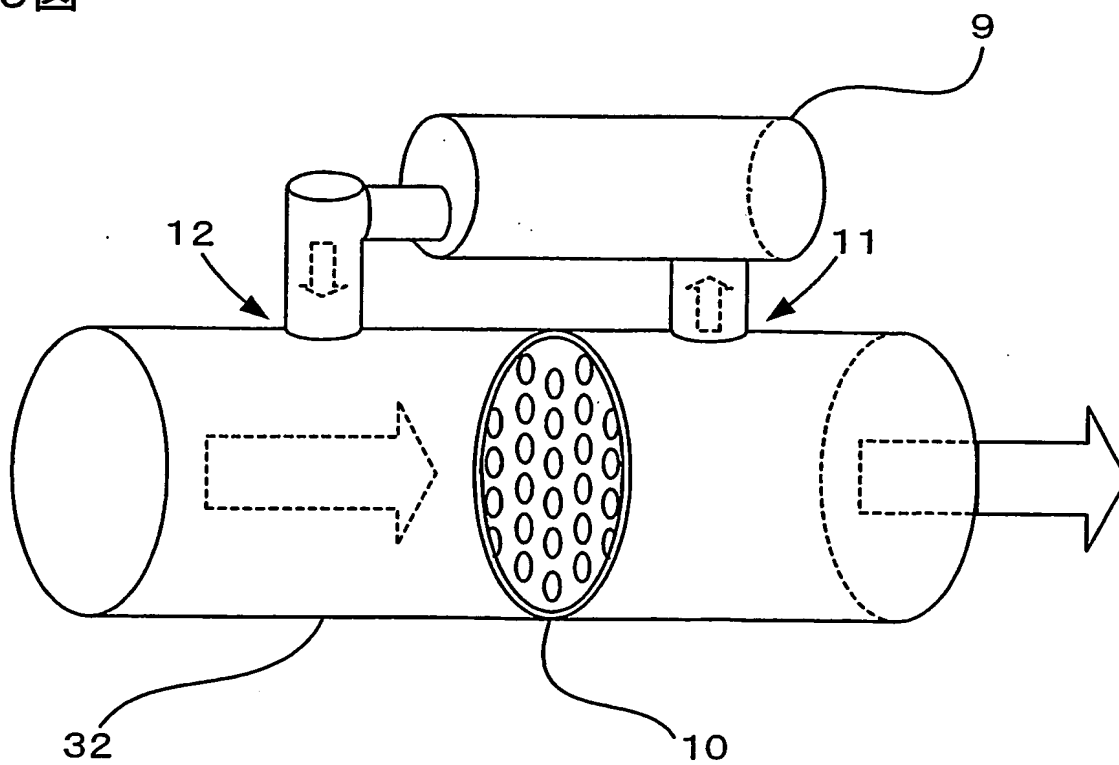
第7図



第8図

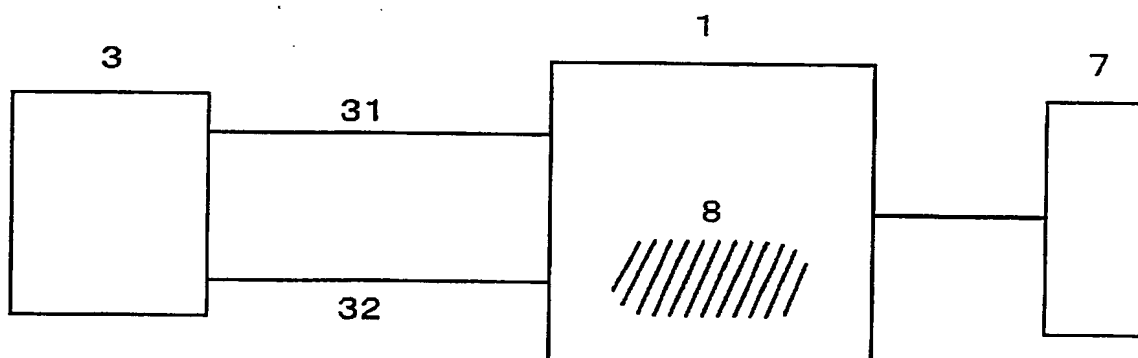


第9図

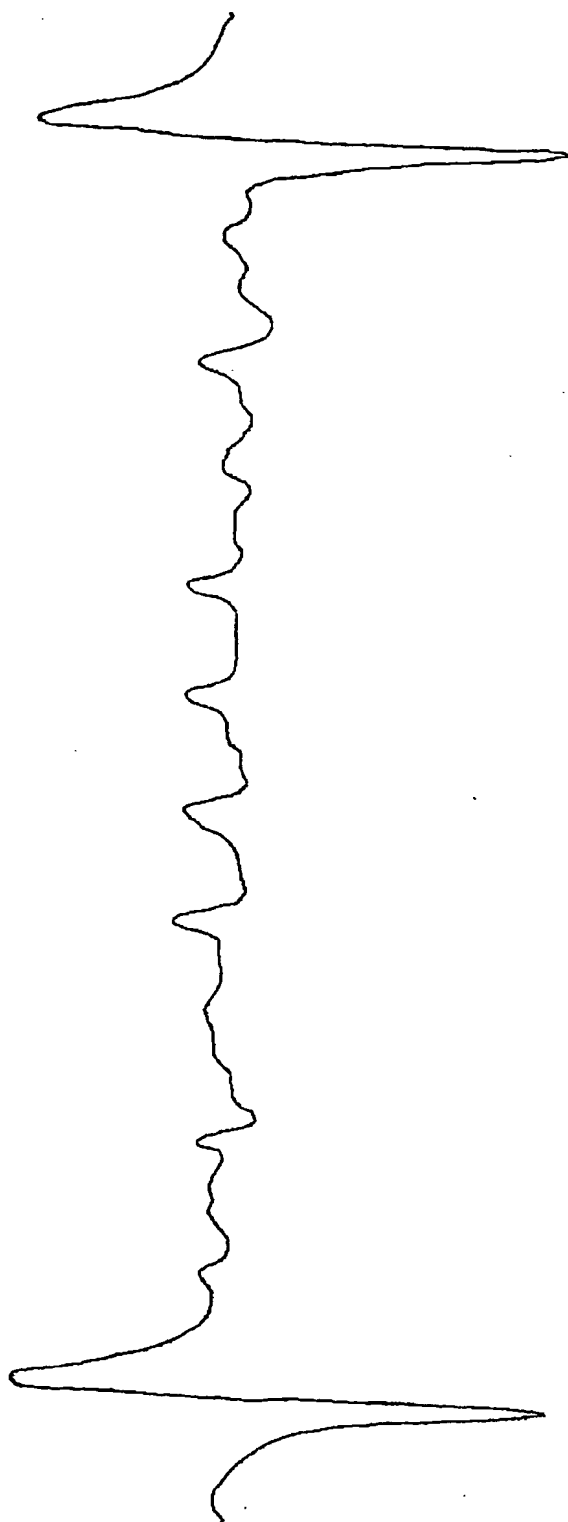


7/8

第10図



第11図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014561

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C02F1/34, C02F1/72, C02F1/78, B01J19/08, B01J19/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C02F1/34, C02F1/72, C02F1/78, B01J19/08, B01J19/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-245662 A (Yugen Kaisha FM Ecology Kenkyusho), 02 September, 2003 (02.09.03), Claims; Par. Nos. [0018], [0023], [0026] (Family: none)	1-5, 7
Y	Same as the above	6
X	JP 2001-300522 A (Kubota Corp.), 30 October, 2001 (30.10.01), Claims; Par. Nos. [0018], [0022] (Family: none)	1-5, 8
Y	Same as the above	6, 9, 17, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 December, 2004 (07.12.04)

Date of mailing of the international search report  
21 December, 2004 (21.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014561

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-355684 A (JEC Kabushiki Kaisha), 10 December, 2002 (10.12.02), Par. Nos. [0012], [0022] (Family: none)	9,10-13,17, 18
Y	JP 2000-254483 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 19 September, 2000 (19.09.00), Par. Nos. [0021], [0022] (Family: none)	6
Y	JP 2003-126850 A (Kurita Water Industries Ltd.), 07 May, 2003 (07.05.03), Claims; Par. No. [0022]; Figs.. 1 to 3 (Family: none)	10-16
Y	JP 2003-200156 A (Kabushiki Kaisha Kaiyo Kaihatsu Gijutsu Kenkyusho), 15 July, 2003 (15.07.03), Claims & CN 1422810 A & KR 3036035 A	10-16
Y	JP 2001-300525 A (Kubota Corp.), 30 October, 2001 (30.10.01), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	17,18
A	JP 2002-300982 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 11-309452 A (Mitsuyoshi HATANAKA), 09 November, 1999 (09.11.99), Claims & WO 1999/057064 A1	1-18
A	JP 10-066850 A (Yugen Kaisha OHL Ryutai Kogaku Kenkyusho), 10 March, 1998 (10.03.98), Claims (Family: none)	1-18

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C02F1/34, C02F1/72, C02F1/78, B01J19/08,  
B01J19/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C02F1/34, C02F1/72, C02F1/78, B01J19/08,  
B01J19/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-245662 A (有限会社エフエムエコロジー研 究所) 2003.09.02, 特許請求の範囲, [0018], [0023], [0026] (ファミリーなし)	1-5, 7
Y	同上	6
X	JP 2001-300522 A (株式会社クボタ) 2001.10.30, 特許請求の範囲, [0018], [0022] (ファミリーなし)	1-5, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.12.2004

国際調査報告の発送日

21.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

斉藤 光子

4D

3030

電話番号 03-3581-1101 内線 6429



## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	同上	6, 9, 17, 18
Y	JP 2002-355684 A (ジェイイーシー株式会社) 2002. 12. 10, [0012], [0022] (ファミリーなし)	9, 10- 13, 17, 18
Y	JP 2000-254483 A (バブコック日立株式会社) 2000. 09. 19, [0021], [0022] (ファミリーなし)	6
Y	JP 2003-126850 A (栗田工業株式会社) 2003. 05. 07, 特許請求の範囲, [0022], 図1-3 (ファミリーなし)	10-16
Y	JP 2003-200156 A (株式会社海洋開発技術研究所) 2003. 07. 15. 特許請求の範囲 & CN 1422810 A & KR 3036035 A	10-16
Y	JP 2001-300525 A (株式会社クボタ) 2001. 10. 30, 特許請求の範囲, [0014] (ファミリーなし)	17, 18
A	JP 2002-300982 A (バブコック日立株式会社) 2000. 10. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 11-309452 A (畑中三芳) 1999. 11. 09 特許請求の範囲 & WO 1999/057064 A1	1-18
A	JP 10-066850 A (有限会社オー・エイチ・エル流体工 学研究所) 1998. 03. 10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18